

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-310883

(43)公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>  
C 23 F 1/32  
C 02 F 1/70  
C 23 F 1/46  
H 01 L 21/306

識別記号

F I  
C 23 F 1/32  
C 02 F 1/70 A  
C 23 F 1/46  
H 01 L 21/306 B

審査請求 未請求 請求項の数8 OL (全5頁)

(21)出願番号

特願平10-39921

(22)出願日

平成10年(1998)2月23日

(31)優先権主張番号 特願平9-59631

(32)優先日 平9(1997)3月13日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000190149

信越半導体株式会社

東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

(72)発明者 内山 勇雄

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社半導体白河

研究所内

(72)発明者 高松 広行

福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平

150番地 信越半導体株式会社半導体白河

研究所内

(74)代理人 弁理士 石原 韶二

最終頁に続く

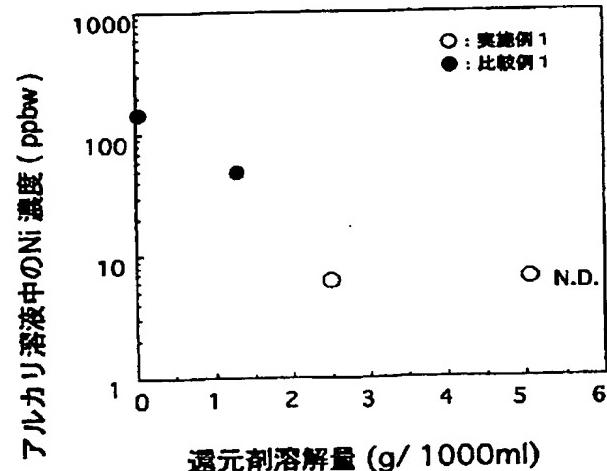
(54)【発明の名称】アルカリ溶液の純化方法及び半導体ウェーハのエッチ

ング方法

(57)【要約】

【課題】 アルカリ溶液中の金属不純物イオンを低コストで極めて効率良く非イオン化することを可能としたアルカリ溶液の純化方法ならびにこの純化されたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハ品質を劣化させることなくエッティングを行うことを可能として半導体ウェーハのエッティング方法を提供する。

【解決手段】 アルカリ溶液中に存在している金属イオンの可逆電位に比べ、卑な酸化電位をもつ還元剤を溶解することにより、アルカリ溶液中に存在する金属イオンを非イオン化する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ溶液中に存在している金属イオンの可逆電位に比べ、卑な酸化電位をもつ還元剤を溶解することにより、アルカリ溶液中に存在する金属イオンを非イオン化することを特徴とするアルカリ溶液の純化方法。

【請求項2】 前記還元剤が亜ニチオノン酸塩、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類及びヒドラジン化合物よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の還元剤であることを特徴とする請求項1記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項3】 前記還元剤が亜ニチオノン酸塩であり、その溶解量が2.5g/リットル以上であることを特徴とする請求項1又は2記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項4】 前記金属イオンがニッケルイオンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のアルカリ溶液の純化方法。

【請求項5】 アルカリ溶液中に存在している金属イオンの可逆電位に比べ、卑な酸化電位をもつ還元剤を溶解することにより、アルカリ溶液中に存在する金属イオンの非イオン化処理を行い、この非イオン化処理を受けたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハをエッチングすることを特徴とする半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項6】 前記還元剤が亜ニチオノン酸塩、次亜リン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類及びヒドラジン化合物よりなる群より選ばれた1種又は2種以上の還元剤であることを特徴とする請求項5記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項7】 前記還元剤が亜ニチオノン酸塩であり、その溶解量が2.5g/リットル以上であることを特徴とする請求項5又は6記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

【請求項8】 前記金属イオンがニッケルイオンであることを特徴とする請求項5～7のいずれか1項記載の半導体ウェーハのエッチング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はアルカリ溶液中の金属不純物イオンを効果的に非イオン化または除去するアルカリ溶液の純化方法及びその純化されたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハの品質を劣化させることなくエッチングを行うことを可能とした半導体のエッチング方法に関する。

## 【0002】

【関連技術】 一般に半導体ウェーハの製造方法は、単結晶インゴットをスライスして薄円板状のウェーハを得るスライス工程と、該スライス工程によって得られたウェーハの割れ、欠けを防止するためにその外周部を面取りする面取り工程と、このウェーハを平面化するラッピング工程と、面取り及びラッピングされたウェーハに残留

する加工歪みを除去するエッチング工程と、このウェーハ表面を鏡面化する研磨工程と、研磨されたウェーハを洗浄してこれに付着した研磨剤や異物を除去する洗浄工程とを有している。

【0003】 前記エッチング工程でのエッチング処理には酸系のエッチング液を用いる酸エッチングと、水酸化ナトリウム等のアルカリ系のエッチング液を用いるアルカリエッチングとがある。

【0004】 上記酸エッチングはエッチング速度が速くその為にウェーハを均一にエッチングすることが難しく、ウェーハの平坦度を悪化させるという問題があった。そのため最近では、ウェーハの平坦度を悪化させないアルカリエッチング（水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液、アルキル水酸化アンモニウム溶液等を使用）が用いられている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 上記した半導体ウェーハのアルカリエッチングにおいては、金属不純物濃度の高い市販の工業用アルカリ溶液がそのまま用いられている。また電子工業用グレードのアルカリ溶液であっても数十ppb～数ppmの金属不純物を含んでいるのが現状である。

【0006】 このアルカリ溶液に含まれる金属不純物としてはニッケル、クロム、鉄、銅などがあげられる。

【0007】 これらの金属不純物を含んだアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハのエッチングを行うと、アルカリエッチング溶液に存在する銅、ニッケル等の一部の金属不純物の金属イオンはアルカリエッチング中にウェーハ内部に深く拡散し、ウェーハ品質を劣化させ、該ウェーハによって形成された半導体デバイスの特性を著しく低下させるという事実が明らかとなった。

【0008】 上記したようなアルカリエッチング溶液に起因するウェーハ品質の劣化を防ぐための対策として高純度のアルカリ溶液を用いることが考えられる。しかし、市販のアルカリ溶液で高純度のものは、極めて高価な分析用グレードのアルカリ溶液だけであり、これを工業用として用いることはコスト的に全く見合わないばかりでなく、これらの純度でもウェーハ品質の劣化を防ぐには十分ではないことが判っている。

【0009】 上記した従来技術の問題点を解決するためには、更にアルカリ溶液の高純度化を図れば良いと考えられる。一般的に溶液の高純度化といえば、対象となる溶液から汚染物質である金属不純物を取り除く事が必要であると考えがちだが、本発明者らが鋭意研究を行った結果、アルカリ溶液中における金属不純物によるシリコン基板の汚染メカニズムはアルカリ溶液中に溶存種として存在している金属イオンがシリコン基板表面に吸着もしくは電気化学的反応によってウェーハ表面に析出することによって生じることがわかった。

【0010】 この事実から、アルカリ溶液から金属不純

物を除去しなくとも、金属不純物を汚染に閲与しない形態に変化させる事で、実質的にアルカリ溶液を高純度化することと同様な効果を得ることが可能であること、すなわち、アルカリ溶液中に存在する不純物金属イオンを非イオン化させた状態にすれば、アルカリ溶液中に物理的に金属不純物（微小な固体金属不純物）が存在したアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハのエッティングを行つてもウェーハ品質の劣化が起こらないという事実を見出し、本発明を完成した。

【0011】そこで、本発明は、アルカリ溶液中の金属不純物イオンを低コストで極めて効率良く非イオン化することを可能としたアルカリ溶液の純化方法ならびにこの純化されたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハ品質を劣化させることなくエッティングを行うことを可能とした半導体ウェーハのエッティング方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明のアルカリ溶液の純化方法は、アルカリ溶液中に存在している金属イオンの可逆電位に比べ卑な酸化電位をもつ還元剤を溶解することにより、アルカリ溶液中に存在する金属イオンを非イオン化する事を特徴とする。

【0013】上記還元剤としては、アルカリ溶液中に存在している金属イオンによって異なるが、酸化電位が極めて卑な強い還元剤、たとえば次亜リン酸塩、亜ニチオノン酸塩、水素化ホウ素化合物、アルデヒド類、ヒドラジン化合物等をあげる事ができ、これらは単独または混合状態のどちらでも用いることができる。

【0014】上記還元剤の添加量は還元剤の種類によつて異なり、本発明の効果が達成される限り特別の限定はないが、亜ニチオノン酸塩の場合2.5g/リットル以上が好適である。この溶解量が少なすぎると本発明の効果の達成が十分でなくなり、溶解量が多すぎると経済的観点からも不利である。

【0015】本発明の半導体ウェーハのエッティング方法は、アルカリ溶液中に存在している金属イオンの可逆電位に比べ、卑な酸化電位をもつ還元剤を溶解することにより、アルカリ溶液中に存在する金属イオンの非イオン化処理を行い、この非イオン化処理を受けたアルカリ溶液を用いて半導体ウェーハをエッティングすることを特徴とする。

【0016】上記アルカリ溶液の非イオン化処理としては、前記したアルカリ溶液の非イオン化処理方法を行えばよい。

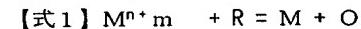
【0017】本発明において非イオン化処理の対象とされる不純物金属イオンとしては、ニッケルイオン、銅イオン、クロムイオン、鉄イオン等があるが、このうち特にシリコン結晶中の拡散速度が大きいニッケルイオンを非イオン化するのが、半導体ウェーハの代表であるシ

リコンウェーハの品質の観点から重要である。

【0018】本発明でいうアルカリ溶液の純化とは、アルカリ溶液中の不純物金属イオンを非イオン化することを意味するものである。アルカリ溶液中に不純物金属が物理的に又は固体の状態で存在していても、金属イオン状態で存在しなければ、本発明でいう純化状態である。

【0019】本発明のアルカリ溶液の純化方法はアルカリ溶液中に存在している金属イオンを還元剤を用いて非イオン化する事にあり、還元剤により金属イオンが非イオン（金属）として還元析出する反応は次式で表される。

#### 【0020】

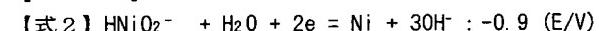


【0021】式1において、 $M^{n+} m$  は金属イオン、Rは還元剤、Oは酸化体である。

【0022】これらの反応が起こるために還元剤の酸化電位が金属の可逆電位に比べ卑でなければならない。

【0023】例えばアルカリ溶液中に金属不純物としてニッケルイオンが存在している場合、アルカリ溶液中のニッケルイオン可逆電位は

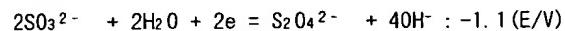
#### 【0024】



【0025】であり、これを還元剤を用いて金属イオンを非イオン（金属）として還元析出させるためには-0.9 (E/V)より卑な酸化電位をもつ還元剤を溶解すればよい。その還元剤の一例として亜ニチオノン酸ナトリウム( $Na_2S_2O_4$ )を考えると、アルカリ溶液中での亜ニチオノン酸ナトリウムの酸化電位は

#### 【0026】

#### 【式3】



【0027】であるので、ニッケルイオンは非イオン（金属）として還元析出する事になる。

#### 【0028】

【実施例】以下に本発明の実施例をあげてさらに具体的に説明する。

#### 【0029】実施例1

亜ニチオノン酸ナトリウムによる水酸化ナトリウム溶液の高純度化

【0030】水酸化ナトリウム溶液(45%、20リットル、80°C)に亜ニチオノン酸ナトリウム( $Na_2S_2O_4$ )をそれぞれ20, 50, 100g投入した溶液を作製し、それぞれの溶液を10mlづつサンプリングし、45倍に希釈し、ニッケルイオンの濃度をイオンクロマトグラフ法により分析した。その結果を図1に示した。

#### 【0031】比較例1

水酸化ナトリウム溶液に亜ニチオノン酸ナトリウム( $Na_2S_2O_4$ )を投入しないこと以外は実施例1と同様に行い、その結果を図1に併記した。

#### 【0032】図1から明らかなように少量の亜ニチオノン

酸ナトリウムを溶解するだけで水酸化ナトリウム溶液中のニッケルイオンは急激に減少または非イオン化されることがわかった。なお、図中、N.D.は検出限界以下を意味する略号である。

#### 【0033】実施例2

亜二チオン酸ナトリウムにより純化した水酸化ナトリウム溶液によるエッチング

【0034】亜二チオン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )をそれぞれ20, 50, 100g投入した水酸化ナトリウム溶液(45%, 20リットル、80°C)を作製し、各溶液にシリコンウェーハ(CZ P型 <100> 0.005~0.010Ω·cm 200mmφラップウェーハ)を2枚ずつ浸漬し、ウェーハ表面を10分間エッチングした後、ウェーハの汚染量を調べた。

【0035】ウェーハへの評価は次のように行った。ウェーハの片面にサンドブラスト処理した後、600°Cで熱酸化を行うことにより、エッチング中にウェーハ内部に拡散した金属不純物をサンドブラストした表面に形成された酸化膜に集め、その熱酸化膜をフッ酸蒸気で気相分解し、これをフッ酸を含む液滴で回収し、ICP-MS(誘導結合プラズマ質量分析)法により分析した。その結果を図2に示した。

#### 【0036】比較例2

亜二チオン酸ナトリウム( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )を投入しないエッチング溶液を作製したこと以外は実施例2と同様に行い、その結果を図2に併記した。

#### 【0037】図2から明らかなように、亜二チオン酸ナ

トリウムを投入した水酸化ナトリウム溶液によってエッチングしたウェーハ上のニッケル濃度は大幅に低下していることが確認できた。なお、図中、N.D.は検出限界以下を意味する略号である。

【0038】本発明の手法によりアルカリ溶液中の金属イオンを低コストで極めて効率良く非イオン化することが可能となり、この純化されたアルカリ溶液を用いることにより半導体ウェーハの品質を劣化することなくエッチングすることが可能となることが判った。

#### 【0039】

【発明の効果】以上のように本発明のアルカリ溶液の純化方法によれば、大容量のアルカリ溶液であっても、アルカリ溶液中の金属イオン(ニッケル、クロム、鉄、銅など)が簡単な操作によって短時間、低コストで大幅に低減される利点がある。また、本発明の半導体ウェーハのエッチング方法によれば、金属イオン濃度の低下したアルカリ溶液によるエッチングを行うことにより半導体ウェーハのエッチングによる金属汚染量が大幅に改善され、ウェーハ品質の劣化もなく、半導体デバイスの特性の劣化も無くなるという効果が達成される。

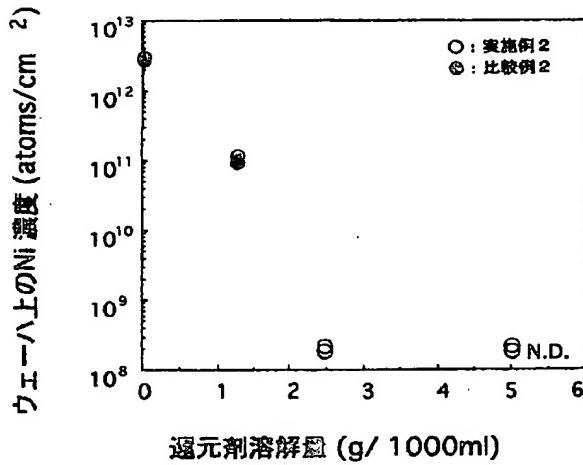
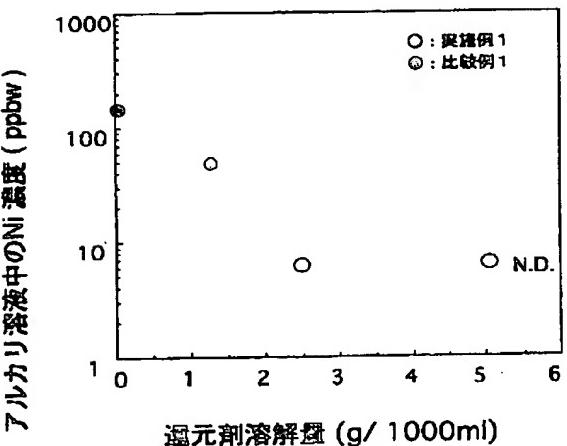
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1及び比較例1における還元剤溶解量とアルカリ溶液中のNi濃度との関係を示すグラフである。

【図2】実施例2及び比較例2における還元剤溶解量とウェーハ上のNi濃度との関係を示すグラフである。

【図1】  
アルカリ溶液中のNi濃度(ppbw)  
還元剤溶解量(g/1000ml)

【図2】  
ウェーハ上のNi濃度(atoms/cm<sup>2</sup>)  
還元剤溶解量(g/1000ml)



フロントページの続き

(72)発明者 味戸 利夫  
福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平  
150番地 信越半導体株式会社半導体白河  
研究所内

THIS PAGE BLANK (USPTO)